

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044389

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

H01L 21/20

H01L 21/208

H01L 21/322

(21)Application number : 11-051784

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : TAMAZUKA MASARO

AIHARA TAKESHI

YOSHIDA CHISA

MIKI KATSUHIKO

AKIYAMA SHOJI

YAGI SHINICHIRO

(30)Priority

Priority number : 10158322 Priority date : 22.05.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF EPITAXIAL SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND EPITAXIAL SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain in high productivity an epitaxial silicon single crystal wafer having high gettering ability, low in heavy metal impurity concentration and high in crystallinity even on a substrate of low boron concentration.

SOLUTION: This epitaxial silicon single crystal wafer is obtained according to the following procedure: a nitrogen-doped silicon single crystal rod is grown by Czochralski method and then sliced into silicon single crystal wafers, and an epitaxial layer is formed on the surface layer of each of the above silicon single crystal wafers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3626364

[Date of registration] 10.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-03409

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.02.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44389

(P2000-44389A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000. 2. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フォーマット* (参考)
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 H
	5 0 4		5 0 4 F
H 0 1 L 21/20		H 0 1 L 21/20	
21/208		21/208	P
21/322		21/322	Y
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-51784
(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999. 2. 26)
(31) 優先権主張番号 特願平10-158322
(32) 優先日 平成10年5月22日 (1998. 5. 22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000190149
信越半導体株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(72) 発明者 玉塚 正郎
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(72) 発明者 相原 健
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(74) 代理人 100102532
弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの製造方法及びエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ

(57) 【要約】

【課題】 低ボロン濃度の基板においても高いゲッターリ
ング能力をもち重金属不純物濃度が低く結晶性に優れた
エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを、高生産性で
かつ簡単に作製する。

【解決手段】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ
を製造する方法において、チョクラルスキー法によって
窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコ
ン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加
工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタ
キシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャル
シリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項2】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³にすることを特徴とする請求項1に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項3】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³にすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項4】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される格子間酸素濃度を、18 ppm以下にすることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項5】 前記シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成する前に、前記シリコン単結晶ウエーハに900℃～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項6】 前記熱処理は、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを雰囲気として、少なくとも30秒間行うことを特徴とする請求項5に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項7】 前記シリコン単結晶ウエーハの抵抗率を、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にすることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7に記載した方法によって製造されたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項9】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、該エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法によって窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得られたシリコン単結晶ウエーハの表層部に、エピタキシャル層が形成されているものであることを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項10】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃

度が、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項9に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項11】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項12】 請求項11に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、エピタキシャル層表面の欠陥密度が0.3個/cm²以下であることを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項13】 前記シリコン単結晶ウエーハの格子間酸素濃度が、18 ppm以下であることを特徴とする請求項9ないし請求項12のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項14】 前記シリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル成長後の酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^8 個/cm²以上となる数の酸素析出核をシリコン単結晶棒のas-grown状態で有することを特徴とする請求項9ないし請求項13のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項15】 前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、900℃～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えられたものであることを特徴とする請求項9ないし請求項14のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項16】 前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下で、少なくとも30秒間の熱処理を加えられたものであることを特徴とする請求項9ないし請求項15のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項17】 前記シリコン単結晶ウエーハは、表層部にエピタキシャル層を形成する前の熱処理後にあって、ウエーハ表層部の欠陥サイズが $0.135 \mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が0.12個/cm²以下で、かつ酸素析出熱処理により形成される酸素析出物密度が 1×10^8 個/cm²以上となるものであることを特徴とする請求項15または請求項16に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項18】 前記シリコン単結晶ウエーハの抵抗率が、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項9ないし請求項17のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有害な重金属不純物濃度が少なく、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの製造方法と、重金属不純物濃度が少

なく、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハに関する。

【0002】

【従来の技術】エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、その優れた特性から広く個別半導体やバイポーラIC等を製造するウエーハとして、古くから用いられてきた。また、MOS LSIについても、ソフトエラーやラッチアップ特性が優れていることから、マイクロプロセッサユニットやフラッシュメモリデバイスに広く用いられている。さらに、シリコン単結晶製造時に導入される、いわゆるGrown-in欠陥によるDRAMの信頼性不良を低減させるため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの需要はますます拡大している。

【0003】このような半導体デバイスに使用されるエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ上に重金属不純物が存在すると、半導体デバイスの特性不良を起こしてしまう。特に最先端のデバイスに必要とされるクリーン度は重金属不純物濃度が $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以下と考えられておりシリコンウエーハ上に存在する重金属不純物は極力減少させなければならない。

【0004】このような重金属不純物を低減させる技術の一つとしてゲッタリング技術の重要性がますます高くなってきている。従来、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの製造には、ゲッタリング効果の高い、高ボロン濃度の基板（例えば、 $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ 以上、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）が用いられており、そのためエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハはチョクラスキー法により製造された通常抵抗のシリコン単結晶ウエーハに比べて高いデバイス歩留まりが得られていた。

【0005】しかし、最近ではCMOSデバイス用のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として従来よりも低ボロン濃度の基板が用いられる傾向が高くなってきており、高ボロン濃度の基板に比べてゲッタリング能力が低いという問題が生じてきた。また、高ボロン濃度の基板であっても、濃度によってはゲッタリング能力不足が問題となっている。

【0006】また、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の高ボロン濃度の基板には、エピタキシャル成長中に基板から気化した不純物が再びエピタキシャル層に取り込まれたり、不純物が基板表面からエピタキシャル層内に固相外方拡散によって取り込まれるオートドーピングが発生しやすくなるという問題がある。このオートドーピングにより、エピタキシャル層の抵抗率が変化してしまうため、基板を SiO_2 によってCVDコーティングする等の対策が必要であり、生産性及びコストを悪化させる原因となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題点に鑑みて為されたもので、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として、高ボロン濃度の基板のゲ

ッタリング能力を向上させ、低ボロン濃度の基板においても高いゲッタリング能力をもち重金属不純物濃度が低く、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製する製造方法を提供することを主たる目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法である。

【0009】このように、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成するようにすれば、シリコン単結晶ウエーハのバルク部では窒素の存在により酸素析出が促進されるので、高濃度にボロンをドーブせずともエピタキシャル層形成時に高いゲッタリング効果を有すると共に、高ボロン濃度の基板においてもゲッタリング能力を向上させ、重金属不純物濃度の極めて低いエピタキシャル層を有するエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0010】この場合、請求項2に記載したように、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ にすることが好ましい。これは、窒素によりシリコンウエーハ中の結晶欠陥の成長を十分に抑制するには、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2$ 以上にするのが望ましいことと、チョクラスキー法におけるシリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下とするのが好ましいからである。

【0011】さらにこの場合、請求項3に記載したように、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒にドーブする窒素濃度を、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ にすることが好ましい。

【0012】これは、窒素濃度が $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上であれば、高温で安定な酸素析出核が、シリコン単結晶棒を育成させた直後のas-grown状態で確実に形成されるため、例えば 1000°C 以上の高温でエピタキシャル成長を行っても、酸素析出核が消滅することなく、エピタキシャル成長後の酸素析出熱処理後に酸素析出物密度が $1 \times 10^8 \text{ 個/cm}^2$ 以上となるエピタキシャルウエー

10

20

30

40

50

ハをより確実に作製することができるからである。また、窒素濃度が 1×10^{11} atoms/cm³以下であれば、エピタキシャル層に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥は著しく抑制されるからである。なお、本発明における酸素析出熱処理とは、例えば、窒素雰囲気下で800℃、4時間の熱処理を行った後、酸素雰囲気下で1000℃、16時間の熱処理を行うような処理のことを言う。

【0013】また、請求項4に記載したように、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される格子間酸素濃度を、18ppma(JEIDA:日本電子工業振興協会規格)以下にすることが好ましい。このように、低酸素とすれば、シリコンウエーハ中の結晶欠陥の形成を抑制することができるし、表面層での酸素析出物の形成を防止することも出来るため、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることも少ない。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッタリング効果を発揮することが出来る。

【0014】さらに、請求項5に記載したように、シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成する前に、シリコン単結晶ウエーハに900℃〜シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることが好ましい。このように、エピタキシャル層を形成する前に、シリコン単結晶ウエーハに900℃〜シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えるようにすれば、シリコン単結晶ウエーハ表面の窒素や酸素を外方拡散することができ、シリコン単結晶ウエーハ表面層の結晶欠陥を極めて少なくすることが出来るため、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることを防ぐことができる。またエピタキシャル層を形成する高温の熱処理を行った際に析出核が溶解してしまい析出が起こらなくなるようなこともなく、充分なゲッタリング効果が得られる。

【0015】この場合、請求項6に記載したように前記熱処理は、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを雰囲気として、少なくとも30秒間行うことが好ましい。このように雰囲気が水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスであれば、熱処理によりウエーハ表面に酸化誘起積層欠陥(OSF)核が成長したり、成膜が生じるようなことがなく、確実にウエーハ表面の酸素や窒素を外方拡散して、ウエーハ表面層の結晶欠陥を減少させることができる。また熱処理時間としては、少なくとも30秒間行えば、熱処理の効果は十分上げることができる。

【0016】そして、本発明の請求項7に記載した発明では、シリコン単結晶ウエーハの抵抗率を、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にするものとした。本発明の製造方法は、このような高抵抗率のボロン濃度の低いシリコン単結晶ウエーハを用いても、高いゲッタリング効果によって重金属不

純物濃度の低いエピタキシャルウエーハを製造することができるため、CMOSデバイス用等の基板に高抵抗率を要求されるエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する場合であっても充分適用することができる。また、低いボロン濃度であれば、オートドーピングも生じにくいいためオートドーピングに対しての処理も不要となり、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0017】そして、本発明の製造方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハ(請求項8)は、例えば、請求項9のように、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、該エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、チョクラスキー法によって窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得られたシリコン単結晶ウエーハの表層部に、エピタキシャル層が形成されているものである。

【0018】そして、この場合、請求項10のように、シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{13}$ atoms/cm³とし、あるいは請求項11のように $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³とすることができる。このように、適切に窒素ドーブ量を制御されたシリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル層を形成されたエピタキシャルウエーハは、エピタキシャル層の結晶性がさらに向上したものとなる。

【0019】特に、請求項11に記載したように、シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度を、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³とした場合は、請求項12に記載したように、エピタキシャル層表面の欠陥密度を 0.3 個/cm²以下とすることができる。このように本発明のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、適量の窒素をドーブされている場合、エピタキシャル層表面の欠陥密度を確実に 0.3 個/cm²と極めて小さなものとすることができる。このように高いエピタキシャル層の結晶性のため、このエピタキシャルウエーハをデバイス作製に用いた場合は、酸化膜耐圧特性等の劣化が起こりにくく、デバイス作製の歩留りを著しく向上させることができる。

【0020】また請求項13のように、シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度を、18ppma以下とすることもできる。このように、低酸素濃度のシリコン単結晶ウエーハの表面にエピタキシャル層を形成されたエピタキシャルウエーハであれば、表面層での酸素析出物の形成により、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることも少ない。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッタリング効果を有するものとなる。

【0021】さらに請求項14のように、前記シリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル成長後の酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^8 個/cm²以上となる数の酸素析出核をシリコン単結晶棒のas-grown状態と、シリコン単結晶棒を引き上げた後、全

く熱処理が行われていない状態もしくは、通常行われるドナー消去熱処理のみが行われた状態のことを言う。

【0022】本発明のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、窒素をドーピングしてシリコン単結晶棒を成長させるため、シリコン単結晶棒を成長させた直後のas-grown状態において、高温で安定な酸素析出核を多数有している。そのため高温のエピタキシャル成長をおこなっても、酸素析出核が消滅することなく、エピタキシャル成長後の析出熱処理後に、酸素析出物密度が 1×10^8 個/ cm^2 以上となる、高いゲッタリング効果を持つものとすることができる。

【0023】この場合、請求項15に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に 900°C 〜シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えられたものとすることができる。エピタキシャル成長前に熱処理を行えば、エピタキシャル層に形成される積層欠陥(SF)のような欠陥の発生が抑制される。そのため、このようなシリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層が形成されているエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであれば、シリコン単結晶ウエーハの表層部は結晶欠陥がきわめて少なく、バルク部は高いゲッタリング効果を有するため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの表層部のエピタキシャル層は結晶性がきわめて良好で重金属不純物濃度がきわめて低いものとなる。

【0024】また、この場合請求項16に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下で、少なくとも30秒間の熱処理を加えられたものとすることができる。このような雰囲気下で熱処理を施されたものであれば、熱処理後によりウエーハ表面にOSFの発生や成膜等の悪影響が及ぶことはない。さらに熱処理時間は少なくとも30秒以上施せば良く、短時間の熱処理で済むため、高い生産性で処理することができる。

【0025】そして、請求項17に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハは、表層部にエピタキシャル層を形成する前の熱処理後において、ウエーハ表層部の欠陥サイズが $0.135\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が 0.12 個/ cm^2 以下で、かつ酸素析出熱処理により形成される酸素析出物密度が 1×10^8 個/ cm^2 以上となるものとすることができる。

【0026】このように本発明のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル層を形成する前のウエーハは、その表層部においては、 $0.135\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が 0.12 個/ cm^2 以下と、欠陥のサイズ及び密度ともに極めて小さなものとなる。一方、バルク部では酸素析出物密度が 1×10^8 個/ cm^2 以上と大きなものとなるため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの表層部のエピタキシャル層は結晶性がきわめて良好で

重金属不純物濃度がきわめて低いものとなる。

【0027】また、請求項18に記載したように、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハのシリコン単結晶ウエーハの抵抗率が $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以上とすることができるため、最近のCMOSデバイス用のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハに適用することができ、オートドーピングの問題が起こりにくく、生産性の高いエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハとなる。

【0028】以下、本発明についてさらに詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明は、CZ法によってシリコン単結晶育成中に窒素をドーピングする技術によって得られた、高いゲッタリング効果を有する高生産性のシリコン単結晶ウエーハを、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造するための基板ウエーハに供することにより、高いゲッタリング効果を有し重金属不純物濃度が極めて小さい結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを高生産性で得ることが出来ることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0029】すなわち、窒素をシリコン単結晶中にドーピングすると、シリコン中の酸素原子の凝集が助長され、酸素析出物密度が高くなることが指摘されている(T.Abe and H.Takeno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262, 3, 1992)。この効果は酸素原子の凝集過程が、均一核形成から不純物窒素を核とした不均一核形成に移行するためであると考えられる。

【0030】したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際に窒素をドーピングすれば、酸素析出物密度の高いシリコン単結晶およびこれを加工してシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。そしてこのシリコン単結晶ウエーハを基板としてエピタキシャル層を成長させることにより、同じ酸素濃度でも窒素をドーピングしていない基板に比べて高い酸素析出物密度を得ることができ、その結果として、きわめて重金属不純物欠陥の少ないエピタキシャル層を成長することができる。

【0031】そして、このようにシリコン単結晶育成時に窒素をドーピングして製造されたシリコン単結晶ウエーハは、たとえ低ボロン濃度であっても高いゲッタリング効果を有するため、高抵抗基板表面にエピタキシャル層を成長させた場合でも、重金属不純物をゲッタリングして除去したエピタキシャルシリコンウエーハを製造することができる。また、このように低ボロン濃度の基板表面にエピタキシャル成長を行えば、オートドーピングの問題が生じないため、オートドーピングに対する対策も不必要となり、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明において、CZ法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。

【0033】すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気等とすることによって、引き上げ結晶中に窒素をドーブすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによって、結晶中のドーブ量を制御することが出来る。

【0034】このように、CZ法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドーブすることによって、導入されるGrown-in欠陥の成長を抑制させることができるとともに、シリコン中の酸素原子の凝縮を助長し、酸素析出物密度を高くすることが出来る。この方法は、引き上げ速度を遅くしたりする必要はなく、従来の製造装置を用いて容易に実施可能な方法であるため、新たに製造装置の増設等を必要とせず、高い生産性でシリコン単結晶を製造できる。

【0035】窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中の酸素原子の凝集が助長され、酸素析出物密度が高くなる理由は、前述の通り酸素原子の凝集過程が、均一核形成から不純物窒素を核とした不均一核形成に移行するためであると考えられる。従って、ドーブする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 1×10^{10} atoms/cm³以上にするのが好ましい。これによって酸素析出物密度を十分に高くすることができる。一方、窒素濃度が、シリコン単結晶中の固溶限界である 5×10^{13} atoms/cm³を越えると、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されるので、この濃度を越えないようにすることが好ましい。

【0036】さらに、窒素濃度は $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³にすることが好ましい。これは、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上であれば、高温で安定な酸素析出核がas-grown状態で確実に形成されるため、例えば1000℃以上の高温でエピタキシャル成長を行っても、酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理後に酸素析出物密度が 1×10^8 個/cm³以上となるエピタキシャルウエーハをより確実に作製することができ、また窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³以下であれば、エピタキシャル層に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥は著しく抑制されるからである。なお、as-grown状態での酸素析出核を直接測定することはできないが、析出熱処理を行った後の酸素析出密度を測定することにより、間接的に評価できる。

【0037】また、本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、18ppma以下にするのが好ましい。シリコン単結晶中の酸素濃度が18ppmaを越えると、エピタキシャル層の結晶性を低下させる酸

素析出物等の欠陥がシリコン単結晶表面に形成されやすくなるので、このように低酸素とすれば、表面層での酸素析出物の形成を防止することができ、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることを防ぐことができる。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッターリング効果を発揮することが出来る。

【0038】シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

【0039】こうして、CZ法において所望濃度の窒素がドーブされ、結晶欠陥が少ないとともに所望濃度の酸素を含有する、シリコン単結晶棒が得られる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウエーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示列挙したにとどまり、この他にも洗浄、熱処理等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

【0040】次に、エピタキシャル成長を行う前に、得られたシリコン単結晶ウエーハに900℃～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることが好ましい。この熱処理をエピタキシャル層を形成する前に行うことによりシリコン単結晶ウエーハ表面の窒素や酸素を外方拡散させることができる。

【0041】シリコン単結晶ウエーハ表面の窒素を外方拡散するのは、窒素の酸素析出促進効果により、シリコン単結晶ウエーハ表面層のエピタキシャル層を形成する領域で酸素が析出し、これに基づく欠陥の形成により、エピタキシャル層に悪影響を及ぼすこと(SFの発生など)を防止するためである。

【0042】この場合、窒素のシリコン中での拡散速度は、酸素より著しく速いので、熱処理を加えることによって、確実に表面の窒素を外方拡散することができる。具体的な熱処理の条件としては、900℃～シリコンの融点以下、より好ましくは1100℃～1250℃の温度範囲で行なうのが好ましい。このような温度範囲で熱処理をすることによって、十分にシリコン単結晶ウエーハ表面層の窒素を外方拡散できるとともに、同時に酸素をも外方拡散させることができるので、表面層における酸素析出物に起因する欠陥の発生をほぼ完全に防ぎ、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が及ぶことを防ぐことが出来る。

【0043】また、窒素濃度が低い場合には、エピタキシャル成長を行う前に上記の熱処理を行わず、直接エピタキシャル成長のための高温熱処理が加わると、酸素析

出核が溶解してしまい、その後の熱処理によっても充分に析出が起こらず、ゲッターリング効果が得られない場合があるが、エビタキシャル成長の高温熱処理を行う前に上記のような熱処理を行えば、エビタキシャル層形成時に充分なゲッターリング効果を得ることができ、重金属不純物濃度のきわめて低いエビタキシャルシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0044】この熱処理をする際の雰囲気としては、特に限定されるものではなく、水素、またはアルゴン等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス、場合によっては酸素等であっても良い。しかし、雰囲気が酸素の場合は、熱処理条件次第ではウエーハ表面のOSF核を成長させることがあり、表面に酸化膜が成膜されることもある。表面に酸化膜が形成されてしまうと、この酸化膜を除去する工程が必要となるため、水素、アルゴン等の膜形成のない雰囲気の方が好ましい。

【0045】また、熱処理に使用する装置としては、熱処理時間が例えば5分以下の比較的短時間の場合には、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置として知られているランプ加熱器などの加熱方式を用いた急速加熱・急速冷却装置を用いたり、エビタキシャル成長装置を用いて、熱処理とエビタキシャル堆積を連続的に行うようにすれば、高い生産性で処理できる。また、熱処理を比較的長時間行う場合には、同時に数十枚以上のウエーハの熱処理が可能なヒーター加熱方式の熱処理炉を用いてバッチ処理すると効率的である。

【0046】また、本発明においては、エビタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板ウエーハに高ボロン濃度の基板を用いず、例えば、抵抗率が $10\Omega\cdot\text{cm}$ の低ボロン濃度の基板を用いることができる。このような低ボロン濃度の基板であればオートドーピングの問題が生じないため、基板の裏面を SiO_2 によってCVDコーティングを行う等の処理を行う必要がない。そのため、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0047】一方、シリコン単結晶ウエーハのバルク部においては、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、ゲッターリング効果の高いものとなり、たとえ低ボロン濃度のシリコン単結晶ウエーハであっても十分にゲッターリング効果を発揮することが出来るものとなる。このため、高抵抗の基板上にもきわめて重金属不純物欠陥の少ないエビタキシャル層を形成することができる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、比較例1) CZ法により、直径18インチの石英ルツボに、所定の濃度のボロンを添加した原料多結晶シリコンをチャージし、直径6インチ、P型、方位 $\langle 100 \rangle$ の結晶棒を、通常の引き上げ速度である、

1.0mm/minの速度で6本引き上げた。そのうち

4本の引き上げでは、原料中にあらかじめ窒化珪素膜を有するシリコンウエーハを投入しておいたが、残り2本の結晶の引き上げでは窒素をドーブしなかった。また、いずれの結晶とも、引き上げ中ルツボ回転を制御して、単結晶中の酸素濃度が16ppma (JEIDA) となるようにした。

【0049】窒素をドーブした方の4本の結晶棒の尾部の窒素濃度をFT-IRにより測定したところ、内2本は $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ であり、残りの2本は $5.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ であった(窒素の偏析係数は非常に小さいので、結晶棒の直胴部の濃度はこの値以下となる。)。また、6本すべての単結晶棒の酸素濃度をFT-IRにより測定したところ、どの結晶も16ppmaの酸素濃度となっていることを確認した。

【0050】ここで得られた6本の単結晶棒から、ワイヤソーを用いてウエーハを切り出し、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨加工を施して、窒素のドーブの有無、ドーブ量以外の条件はほぼ同一とした、3種類の直径6インチのシリコン単結晶鏡面ウエーハを6枚作製した。この6枚のシリコン単結晶ウエーハの抵抗率を測定したところ6本とも $10\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0051】これらの3種類の窒素ドーブ量をもつ6枚のas-grown状態のシリコン単結晶ウエーハの表面に、各々窒素ドーブ量が同じ2枚のシリコンウエーハのうち1枚は 1200°C で、もう1枚は 1125°C で5 μm 厚さのシリコンエビタキシャル成長を行った。エビタキシャル成長炉はシリンドラタイプのベルジャ内にシリコン基板を載置するサセプタを配置したもので、加熱方式は放射加熱方式のものとした。これに $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ を導入することによってシリコンウエーハ上にシリコンをエビタキシャル成長させた。そして、いずれのウエーハも、 N_2 ガス雰囲気により 800°C で4時間の熱処理の後、 O_2 ガス雰囲気により 1000°C で16時間の熱処理により、酸素析出物を析出させた。この後、これらのエビタキシャルシリコン単結晶ウエーハのゲッターリング効果を、シリコンウエーハのバルク中の酸素析出物濃度で評価した。

【0052】この酸素析出物濃度の測定はOPP (Optical Precipitate Profiler) 法で行った。このOPP法は、ノルマルスキータイプ微分干渉顕微鏡を応用したもので、まず光源からたレーザー光を偏光プリズムで2本の直交する 90° 位相が異なる直線偏光のビームに分離して、ウエーハ鏡面側から入射させる。この時1つのビームが欠陥を横切ると位相シフトが生じ、もう1つのビームとの位相差が生じる。この位相差をウエーハ裏面透過後に、偏光アナライザーにより検出することにより欠陥を検出する。

【0053】この測定結果を図1に示した。ここで図1の左から、窒素ドーブ無し、窒素ドーブ量 $1.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 、窒素ドーブ量 $5.0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の

酸素析出物欠陥密度を示し、円形プロットは1200℃でエピタキシャル成長を行った場合で、三角形プロットは1125℃でエピタキシャル成長を行った場合の酸素析出物欠陥密度を示す。

【0054】図1より、窒素ドーピング量が 1.0×10^{14} atoms/cm³の場合も、 5.0×10^{14} atoms/cm³の場合も、エピタキシャル成長時の温度にかかわらず同様に高い酸素析出物密度を示しており、高いゲッターリング効果を有していることがわかる。一方、窒素ドーピングを行わなかった場合は、いずれの場合も酸素析出物密度は低く、ゲッターリング効果が低いことがわかる。すなわち、窒素ドーピングしたウエーハは、1100℃以上の高温エピ成長を行ってもas-grown状態での酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理を加えると確実に高密度の酸素析出物が得られるエピタキシャルウエーハを作製することができる。

【0055】(実施例2、比較例2) 実施例1と同様のCZ法により、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げた。引き上げ速度は1.0mm/min、1.8mm/minの2種類とし、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整して、窒素濃度が 5×10^{12} 、 5×10^{13} 、 1×10^{14} 、 5×10^{14} atoms/cm³の4種類の単結晶棒と、比較例として引き上げ速度1.0mm/minで窒素ノンドープの単結晶棒を引き上げ、これらから窒素濃度の異なるシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率はいずれも約10Ω・cm、酸素濃度は10.5~17.5ppma(JEIDA)の範囲であった。

【0056】次に、エピタキシャル成長装置を用いて、これらのシリコン単結晶ウエーハの表面に、1150℃で1分間の水素ベークに続き、1170℃で3μmの厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、これらのエピタキシャルウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理および酸素析出物測定を行なった。その結果を図2に示した。図2の結果より、実施例1と同様に、窒素ドーピングしたウエーハは、1000℃以上のエピタキシャル成長を行なっても、as-grown状態での酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理を加えると確実に酸素析出物が形成されていることがわかる。尚、図中の表記 $1.0E+10$ は 1.0×10^{10} を示している。

【0057】(実施例3) 実施例1と同様のCZ法により、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げた。引き上げ速度は1.0mm/min、1.8mm/minの2種類とし、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整して、窒素濃度が 1×10^{13} ~ 1×10^{15} atoms/cm³となる複数の単結晶棒を作製し、これらから窒素濃度の異なる複数のシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率は約10Ω・cm、

酸素濃度は10~18ppma(JEIDA)の範囲であった。

【0058】次に、エピタキシャル成長装置を用いてこれらのシリコン単結晶ウエーハの表面に、1130℃で1分間の水素ベークに続き、1090℃で15μm厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、エピタキシャル成長後の表面の積層欠陥(SF)などの結晶欠陥密度をSP1(KLAテンコール社製商品名)により行い、その結果を図3に示した。また、これらのエピタキシャルウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理および酸素析出物測定を行なった。その結果、いずれのウエーハも 1×10^8 個/cm²以上の酸素析出物密度を有していることが判った。

【0059】これらの結果から、窒素濃度が 1×10^{13} ~ 1×10^{14} atoms/cm³であれば、エピタキシャル層表面の結晶欠陥の数は、8インチウエーハで100個以下、すなわち、約0.3個/cm²以下の欠陥密度であり、かつ 1×10^8 個/cm²以上の酸素析出物密度を有するシリコンエピタキシャルウエーハが確実に得られることがわかった。

【0060】(実施例4) 実施例1と同様のCZ法により、直径6インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げ速度1.0mm/minで引き上げた。また、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整し、窒素濃度が 1×10^{14} ~約 5×10^{14} atoms/cm³となるようにして、この単結晶棒からシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率は約10Ω・cm、酸素濃度は約16ppma(JEIDA)であった。

【0061】次に、これらのウエーハにエピタキシャル成長する前の熱処理としてランプ加熱式のRTA(Rapid Thermal Annealing)装置であるシュティアックマイクロテックインターナショナル社製のSHS-2800を用いて熱処理を行なった。この時の熱処理条件は、1200℃、0~3600秒、雰囲気はH₂25%、Ar75%である。尚、60秒以上の熱処理は、60秒の熱処理を繰り返して行い、その合計時間を熱処理時間とした。

【0062】その熱処理前後のウエーハ表面の欠陥数(欠陥サイズ0.135μm以上)を日立製作所OSDA(Optical Shallow Defect Analyzer)を用いて調査し図4に示した。また、これらのエピタキシャル成長前のウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理を施し、ウエーハのバルク中の欠陥密度(BMD密度: Bulk Micro Defect密度)を、Bio-Rad社製、非破壊検査装置OPP(Optical Precipitate Profiler)を用いて深さ30μmの領域を調査した結果を図5に示す。図4、5の結果から、アニール時間30秒以上で確実に表層欠陥は減少するが、ゲッターリング源となるBMD密度には顕著な差が生じていないことが判る。すなわち、エピタキ

シャル成長前の熱処理により、表層部のサイズが0.135 μm 以上の欠陥数が6インチウエーハで20個以下、すなわち約0.12個/ cm^2 以下の欠陥密度であり、しかも酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^8 個/ cm^2 以上となるウエーハが作製されたことがわかる。

【0063】次に、この熱処理を施したウエーハの表面に、エビタキシャル成長装置を用いて1130°C1分間の水素ベークに続き、1090°Cで15 μm の厚さのシリコンエビタキシャル成長を行ない、このエビタキシャルウエーハの酸化膜耐圧特性（TZDB特性およびTDDDB特性）を測定した。その結果を図6、7に示した。

【0064】ここで、図6のTZDBの良品率とはゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積8 mm^2 、判定電流値1 mA/ cm^2 、室温の条件下で、酸化膜耐圧が8 MV/cm以上を有するものの率であり、図7のTDDDBの良品率とは、ゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積4 mm^2 、ストレス電流値0.01 A/ cm^2 、室温の条件下で、酸化膜耐圧25 C/ cm^2 以上を有するもの、もしくはゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積4 mm^2 、ストレス電流値0.01 A/ cm^2 、100°Cの条件下で、酸化膜耐圧が5 C/ cm^2 以上を有するものの率である。図6、7の結果からエビタキシャル成長前の熱処理時間が30秒以上でそれらの良品率が確実に向上し、120秒以上では95%以上の良品率が得られることが判る。

【0065】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0066】例えば、本発明においてチョクラルスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラルスキー法にはいわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

【0067】また、エビタキシャル成長を行うにあたって、CVDによるエビタキシャル成長に限られず、M

BEによりエビタキシャル成長を行いエビタキシャルシリコン単結晶基板を製造する場合にも本発明を適用することができる。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、エビタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として窒素をドーブしたシリコンウエーハを用いることにより、高ボロン濃度の基板のゲッタリング能力を向上させ、低ボロン濃度の基板においても高いゲッタリング能力をもち重金属不純物濃度が低く結晶性に優れたエビタキシャルシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1、比較例1において、酸素析出物を析出させる熱処理の後、OPP法によるウエーハの酸素析出物欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

【図2】 実施例2、比較例2において、エビタキシャル成長後に酸素析出物を析出させる熱処理を行った後、OPP法によるウエーハの酸素析出物欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

【図3】 実施例3において、エビタキシャル成長後における表面の結晶欠陥の測定結果を示す結果図である。

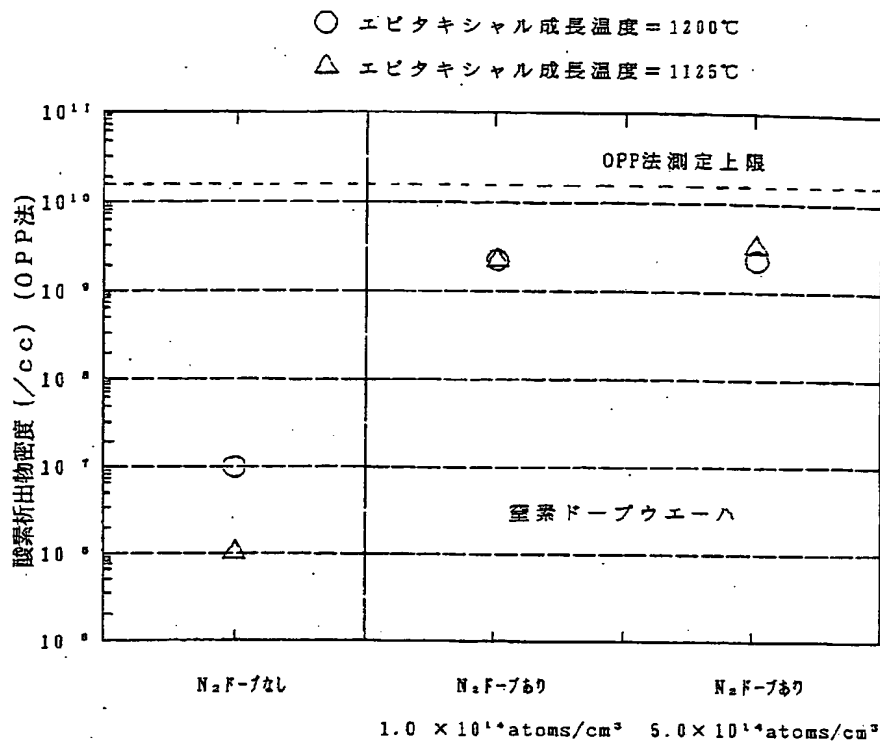
【図4】 実施例4において、エビタキシャル成長前にウエーハに熱処理を施し、その熱処理前後におけるウエーハ表面の欠陥数の測定結果を示す結果図である。

【図5】 実施例4において、エビタキシャル成長前にウエーハに熱処理を施し、その熱処理前後におけるウエーハバルク中の欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

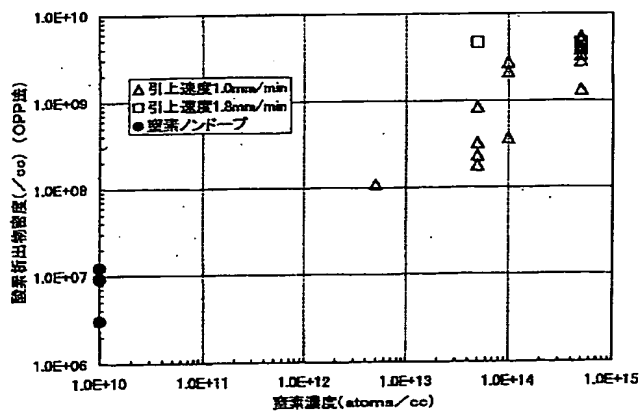
【図6】 実施例4において、エビタキシャル成長後のウエーハにおけるTZDBの良品率の測定結果を示す結果図である。

【図7】 実施例4において、エビタキシャル成長後のウエーハにおけるTDDDBの良品率の測定結果を示す結果図である。

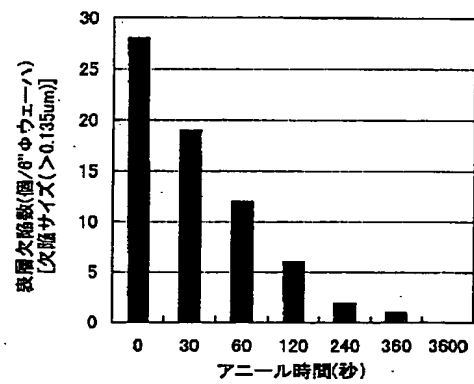
【図1】



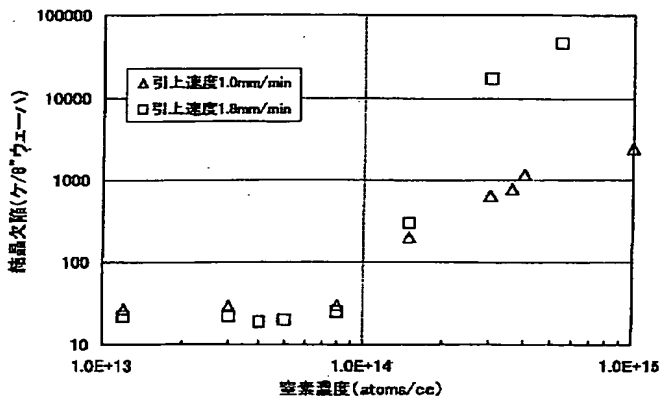
【図2】



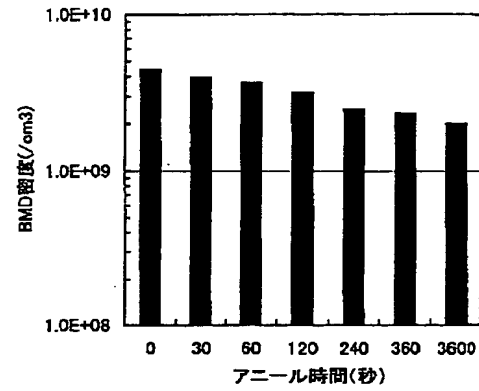
【図4】



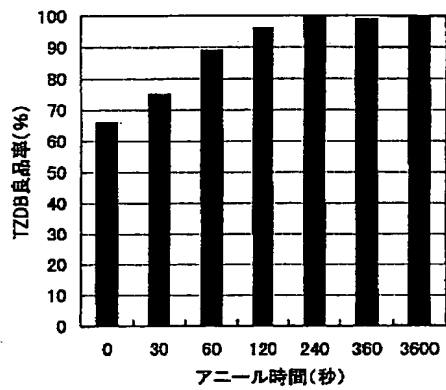
【図3】



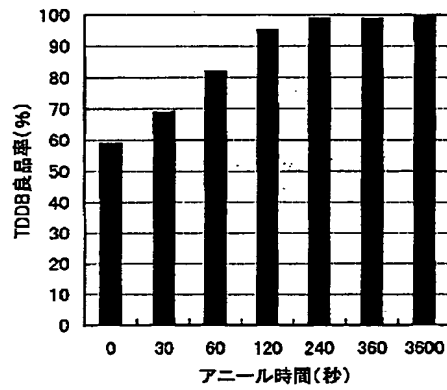
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 知佐
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(72)発明者 三木 克彦
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 秋山 昌次
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(72)発明者 八木 真一郎
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社磯部工場内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer characterized by forming an epitaxial layer in the surface section of this silicon single crystal wafer after raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method in the approach of manufacturing an epitaxial silicon single crystal wafer, slicing this silicon single crystal rod and processing it into a silicon single crystal wafer.

[Claim 2] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 1 characterized by making into 1×10^{10} - 5×10^{15} atoms/cm³ nitrogen concentration doped on this single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised.

[Claim 3] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 1 or claim 2 characterized by making into 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ nitrogen concentration doped on this single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised.

[Claim 4] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by setting to 18 or less ppmas the oxygen density between grids contained on this single crystal rod in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with said Czochralski method is raised thru/or claim 3.

[Claim 5] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by adding heat treatment of the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon to said silicon single crystal wafer before forming an epitaxial layer in the surface section of said silicon single crystal wafer thru/or claim 4.

[Claim 6] Said heat treatment is the approach of manufacturing the epitaxial single crystal wafer indicated to claim 5 characterized by carrying out for at least 30 seconds by making hydrogen, inert gas, or these mixed gas into an ambient atmosphere.

[Claim 7] How to manufacture the epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by making the resistivity of said silicon single crystal wafer into 0.1 or more ohm-cm thru/or claim 6.

[Claim 8] The epitaxial silicon single crystal wafer manufactured by the approach indicated to claim 1 thru/or claim 7.

[Claim 9] It is the epitaxial silicon single crystal wafer characterized by being that by which the epitaxial layer is formed in the surface section of the silicon single crystal wafer which is an epitaxial silicon single crystal wafer, sliced the silicon single crystal rod which this epitaxial silicon single crystal wafer doped nitrogen with the Czochralski method, and was raised, and was obtained.

[Claim 10] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 9 to which nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer is characterized by being 1×10^{10} - 5×10^{15} atoms/cm³.

[Claim 11] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 9 or claim 10 to which nitrogen concentration of said silicon single crystal wafer is characterized by being 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³.

[Claim 12] The epitaxial silicon single crystal wafer characterized by being the epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 11, and the defect density on the front face of an epitaxial

layer being two or less [0.3 //cm].

[Claim 13] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 9 to which the oxygen density between grids of said silicon single crystal wafer is characterized by being 18 or less ppmas thru/or claim 12.

[Claim 14] Said silicon single crystal wafer is an epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 9 characterized by having a number of precipitation-of-oxygen nuclei with which the consistency of the oxygen sludge formed of the oxygen precipitation heat treatment after epitaxial growth becomes three or more [1×10^8 //cm] in the state of as-grown of a silicon single crystal rod thru/or claim 13.

[Claim 15] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 9 to which it is characterized by the ability to add heat treatment of the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon before said silicon single crystal wafer forms an epitaxial layer in the surface section thru/or claim 14.

[Claim 16] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 9 to which it is characterized by the ability to add heat treatment for at least 30 seconds under hydrogen, inert gas, or these mixed-gas ambient atmospheres before said silicon single crystal wafer forms an epitaxial layer in the surface section thru/or claim 15.

[Claim 17] Said silicon single crystal wafer is an epitaxial silicon single crystal wafer indicated to claim 15 or claim 16 characterized by defect density 0.135 micrometers or more being that from which the oxygen sludge consistency in which the defective size of the wafer surface section is two or less [0.12 //cm], and is formed by oxygen precipitation heat treatment after heat treatment before forming an epitaxial layer in the surface section becomes three or more [1×10^8 //cm].

[Claim 18] The epitaxial silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 9 to which the resistivity of said silicon single crystal wafer is characterized by being 0.1 or more ohm-cm thru/or claim 17.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has little harmful heavy-metal high impurity concentration, and there are little manufacture approach of an epitaxial silicon single crystal wafer excellent in crystallinity and heavy-metal high impurity concentration, and it relates to the epitaxial silicon single crystal wafer excellent in crystallinity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The epitaxial silicon single crystal wafer has been used for many years as a wafer which manufactures an individual semi-conductor, a bipolar IC, etc. widely from the outstanding property. Moreover, MOS Also about LSI, since the soft error and the latch rise property are excellent, it is widely used for the microprocessor unit or the flash plate memory device. Furthermore, in order to reduce the poor dependability of DRAM by the so-called Grown-in defect introduced at the time of silicon single crystal manufacture, the need of an epitaxial silicon single crystal wafer is expanded increasingly.

[0003] If a heavy-metal impurity exists on the epitaxial silicon single crystal wafer used for such a semiconductor device, the poor property of a semiconductor device will be started. The heavy-metal impurity with which especially the air cleanliness class needed for the latest device is considered to be two or less 1×10^9 atoms/cm, and heavy-metal high impurity concentration exists on a silicon wafer must be decreased as much as possible.

[0004] The importance of a gettering technique is becoming still higher as one of the techniques which reduces such a heavy-metal impurity. Conventionally, the substrate of high boron concentration with the high gettering effectiveness (for example, three or more 3×10^{18} atoms/cm, 0.02 ohm-cm or less) is used for manufacture of an epitaxial silicon single crystal wafer, therefore the high device yield was obtained compared with the silicon single crystal wafer of the usual resistance by which the epitaxial silicon single crystal wafer was manufactured with the Czochralski method.

[0005] However, the inclination for the substrate of low boron concentration to be conventionally used as a substrate of the epitaxial silicon single crystal wafer for CMOS devices is becoming high recently, and the problem that gettering capacity is low compared with the substrate of high boron concentration has arisen. Moreover, even if it is the substrate of high boron concentration, depending on concentration, gettering deficiency in performance poses a problem.

[0006] Moreover, there is a problem of the impurity which resistivity evaporated from the substrate in epitaxial growth to the substrate of the high boron concentration of less than 0.1 ohm-cm being again incorporated by the epitaxial layer, or becoming easy to generate the autodoping by which an impurity is incorporated by solid phase out-diffusion in an epitaxial layer from a substrate front face. By this autodoping, a cure, such as carrying out CVD coating of the substrate by SiO₂, since the resistivity of an epitaxial layer changes, is required, and it had become the cause of worsening productivity and cost.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a trouble, it succeeded in this invention, and it raises the gettering capacity of the substrate of high boron concentration as a substrate of an epitaxial silicon single crystal wafer, and also in the substrate of low boron concentration, heavy-

metal high impurity concentration is low with high gettering capacity, and it sets it as the main purpose to offer the manufacture approach which is a sex from Takao and produces simply the epitaxial silicon single crystal wafer excellent in crystallinity.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the approach of manufacturing an epitaxial silicon single crystal wafer, after invention indicated to claim 1 of this invention in order to solve the above-mentioned technical problem raises the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method, slices this silicon single crystal rod and processes it into a silicon single crystal wafer, it is the approach of manufacturing the epitaxial silicon single crystal wafer characterized by forming an epitaxial layer in the surface section of this silicon single crystal wafer.

[0009] Thus, it sets to the approach of manufacturing an epitaxial silicon single crystal wafer. The silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised. If an epitaxial layer is formed in the surface section of this silicon single crystal wafer after slicing this silicon single crystal rod and processing it into a silicon single crystal wafer Since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen in the bulk section of a silicon single crystal wafer While boron is not doped to high concentration but ** also has the high gettering effectiveness at the time of the epitaxial stratification Gettering capacity can be raised also in the substrate of high boron concentration, and the epitaxial silicon single crystal wafer which has the very low epitaxial layer of heavy-metal high impurity concentration can be manufactured.

[0010] In this case, as indicated to claim 2, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised, it is desirable to make into 1×10^{10} - 5×10^{15} atoms/cm³ nitrogen concentration doped on a single crystal rod. This is because it is desirable to consider as three or less 5×10^{15} atoms/cm in order to fully control growth of the crystal defect in a silicon wafer with nitrogen and to make it it not become the hindrance of a desirable thing and single-crystal-izing of the silicon single crystal in the Czochralski method to make it three or more 1×10^{10} atoms/cm.

[0011] As furthermore indicated to claim 3 in this case, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised, it is desirable to make into 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ nitrogen concentration doped on a single crystal rod.

[0012] Since it is formed certainly in the state of as-grown when nitrogen concentration was three or more 1×10^{13} atoms/cm, immediately after the precipitation-of-oxygen nucleus stable at an elevated temperature made the silicon single crystal rod raise by this, For example, it is because the epitaxial wafer with which an oxygen sludge consistency becomes three or more [1×10^8 //cm] after the oxygen precipitation heat treatment after epitaxial growth can be produced more certainly, without a precipitation-of-oxygen nucleus disappearing, even if it performs epitaxial growth at an elevated temperature 1000 degrees C or more. Moreover, it is because crystal defects, such as a stacking fault (SF) formed in an epitaxial layer, will be remarkably controlled if nitrogen concentration is three or less 1×10^{14} atoms/cm. In addition, the oxygen precipitation heat treatment in this invention means a thing of processing which performs 1000 degrees C and heat treatment of 16 hours under an oxygen ambient atmosphere, after performing 800 degrees C and heat treatment of 4 hours for example, under nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0013] Moreover, as indicated to claim 4, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method is raised, it is desirable to make below into 18ppma (JEIDA: Japan Electronic Industry Development Association specification) the oxygen density between grids contained on this single crystal rod. Thus, since formation of the crystal defect in hypoxia, then a silicon wafer can be controlled and formation of the oxygen sludge in a surface layer can also be prevented, it is also rare for a bad influence to arise in the crystallinity of an epitaxial layer. On the other hand, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, the gettering effectiveness can fully be demonstrated also as hypoxia.

[0014] Furthermore, as indicated to claim 5, before forming an epitaxial layer in the surface section of a silicon single crystal wafer, it is desirable to add heat treatment of the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon to a silicon single crystal wafer. Thus, since out-diffusion of nitrogen and oxygen of a silicon single crystal wafer front face can be carried out and the crystal defect of a silicon single crystal wafer surface layer can be extremely lessened if heat treatment of

the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon is added to a silicon single crystal wafer before forming an epitaxial layer, it can prevent a bad influence arising in the crystallinity of an epitaxial layer. Moreover, sufficient gettering effectiveness is acquired, without it seeming that a deposit nucleus will dissolve and a deposit will not take place when hot heat treatment which forms an epitaxial layer is performed.

[0015] In this case, as indicated to claim 6, as for said heat treatment, it is desirable to carry out for at least 30 seconds by making hydrogen, inert gas, or these mixed gas into an ambient atmosphere. Thus, if ambient atmospheres are hydrogen, inert gas, or these mixed gas, an oxidation induction stacking-fault (OSF) nucleus can grow up to be a wafer front face by heat treatment, or out-diffusion of oxygen and nitrogen on the front face of a wafer can be certainly carried out so that membrane formation cannot arise, and the crystal defect of a wafer surface layer can be decreased. Moreover, as heat treatment time amount, if it carries out for at least 30 seconds, the effectiveness of heat treatment can be raised enough.

[0016] And in invention indicated to claim 7 of this invention, it was presupposed that the resistivity of a silicon single crystal wafer is made 0.1 or more ohm-cm. Since an epitaxial wafer with low heavy-metal high impurity concentration can be manufactured according to the high gettering effectiveness even if it uses a silicon single crystal wafer with such low boron concentration of high resistivity, the manufacture approach of this invention is applicable enough, even if it is the case where the epitaxial silicon single crystal wafer of which high resistivity is required by the substrates for CMOS devices etc. is manufactured. Moreover, if it is low boron concentration, since it is hard to produce autodoping, the processing to autodoping also becomes unnecessary, and the improvement of productivity and cost can be expected.

[0017] And like claim 9 in the silicon single crystal wafer (claim 8) manufactured by the manufacture approach of this invention, it is an epitaxial silicon single crystal wafer, and the epitaxial layer is formed in the surface section of the silicon single crystal wafer from which this epitaxial silicon single crystal wafer sliced the silicon single crystal rod which doped nitrogen and was raised, and was obtained by the Czochralski method.

[0018] And in this case, like claim 10, nitrogen concentration of a silicon single crystal wafer can be made into 1×10^{10} - 5×10^{15} atoms/cm³, or can be made into 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³ like claim 11. Thus, the epitaxial wafer which had the epitaxial layer formed in the silicon single crystal wafer by which the amount of nitrogen dopes was controlled appropriately becomes that whose crystallinity of an epitaxial layer improved further.

[0019] As were especially indicated to claim 11 and it indicated to claim 12 when nitrogen concentration of a silicon single crystal wafer was made into 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³, defect density on the front face of an epitaxial layer can be made or less [0.3 //cm] into two. Thus, the epitaxial silicon single crystal wafer of this invention can make certainly defect density on the front face of an epitaxial layer very as small 0.3 pieces/cm a thing as 2, when it is having nitrogen of optimum dose doped. Thus, when this epitaxial wafer is used for device production for the crystallinity of a high epitaxial layer, degradation of an oxide film proof-pressure property etc. cannot take place easily, and the yield of device production can be raised remarkably.

[0020] Moreover, the oxygen density of a silicon single crystal wafer can also be set to 18 or less ppmas like claim 13. Thus, if it is the epitaxial wafer which had the epitaxial layer formed in the front face of the silicon single crystal wafer of hypoxia concentration, it is also rare for a bad influence to arise in the crystallinity of an epitaxial layer by formation of the oxygen sludge in a surface layer. On the other hand, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, it fully has the gettering effectiveness also as hypoxia.

[0021] Still like claim 14, said silicon single crystal wafer shall have a number of precipitation-of-oxygen nuclei with which the consistency of the oxygen sludge formed of the oxygen precipitation heat treatment after epitaxial growth becomes three or more [1×10^8 //cm] in the state of as-grown of a silicon single crystal rod. An as-grown condition means the thing in the condition that heat treatment is not performed at all, or the condition that only annihilation-of-oxygen-donor heat treatment usually performed was performed here, after pulling up a silicon single crystal rod.

[0022] In order that the epitaxial silicon single crystal wafer of this invention may dope nitrogen and may grow up a silicon single crystal rod, it has many stable precipitation-of-oxygen nuclei at the

elevated temperature in the as-grown condition immediately after growing up a silicon single crystal rod. Therefore, an oxygen sludge consistency shall have the high gettering effectiveness it is ineffective to three or more [1×10^8 //cm] after the precipitation heat treatment after epitaxial growth, without a precipitation-of-oxygen nucleus disappearing, even if it performs hot epitaxial growth.

[0023] In this case, as indicated to claim 15, before said silicon single crystal wafer formed the epitaxial layer in the surface section, heat treatment of the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon should be added. If it heat-treats before epitaxial growth, generating of a defect like the stacking fault (SF) formed in an epitaxial layer will be controlled. Therefore, if it is the epitaxial silicon single crystal wafer with which the epitaxial layer is formed in the surface section of such a silicon single crystal wafer, the surface section of a silicon single crystal wafer has very few crystal defects, and since the bulk section has the high gettering effectiveness, the epitaxial layer of the surface section of an epitaxial silicon single crystal wafer will have very good crystallinity, and it will become what has very low heavy-metal high impurity concentration.

[0024] Moreover, as indicated to claim 16 in this case, before said silicon single crystal wafer formed the epitaxial layer in the surface section, heat treatment for at least 30 seconds should be added under hydrogen, inert gas, or these mixed-gas ambient atmospheres. If it heat-treats under such an ambient atmosphere, bad influences, such as generating of OSF and membrane formation, will not reach a wafer front face by the heat treatment back. Furthermore, that what is necessary is just to give at least 30 seconds or more, since heat treatment time amount can be managed with short-time heat treatment, it can be processed for high productivity.

[0025] And as indicated to claim 17, the oxygen sludge consistency in which defect density 0.135 micrometers or more is two or less [0.12 //cm], and the defective size of the wafer surface section is formed of oxygen precipitation heat treatment after heat treatment before said silicon single crystal wafer forms an epitaxial layer in the surface section shall become three or more [1×10^8 //cm].

[0026] Thus, as for the wafer before the epitaxial silicon single crystal wafer of this invention forms an epitaxial layer, in 2 or less [0.12 //cm], and the size and the consistency of a defect, in the surface section, defect density 0.135 micrometers or more becomes a very small thing. On the other hand, in the bulk section, since an oxygen sludge consistency becomes 3 or more [1×10^8 //cm] and a big thing, the epitaxial layer of the surface section of an epitaxial silicon single crystal wafer has very good crystallinity, and it becomes what has very low heavy-metal high impurity concentration.

[0027] Moreover, since the resistivity of the silicon single crystal wafer of an epitaxial silicon single crystal wafer can consider as 0.1 or more ohm-cm as indicated to claim 18, it can apply to the epitaxial silicon single crystal wafer for the latest CMOS devices, the problem of autodoping cannot arise easily, and it becomes an epitaxial silicon single crystal wafer with high productivity.

[0028] Hereafter, although this invention is explained further in full detail, this invention is not limited to these. By presenting the substrate wafer for manufacturing an epitaxial silicon single crystal wafer with the silicon single crystal wafer of the sex from Takao which has the high gettering effectiveness obtained by the technique which dopes nitrogen during silicon single crystal training by the CZ process, this invention scrutinizes a header and terms and conditions for the ability of the epitaxial silicon single crystal wafer which has the high gettering effectiveness and was excellent in crystallinity with very small heavy-metal high impurity concentration to be obtained by the sex from Takao, and completes this invention.

[0029] That is, if nitrogen is doped in a silicon single crystal, condensation of the oxygen atom in silicon is promoted and it is pointed out that an oxygen sludge consistency becomes high (T. 3 Abe and H. Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.262, and 1992). It is thought that this effectiveness is for the condensation process of an oxygen atom to shift to the ununiformity nucleation which used impurity nitrogen as the nucleus from homogeneity nucleation.

[0030] Therefore, if nitrogen is doped in case a silicon single crystal is raised by the CZ process, a silicon single crystal and this with a high oxygen sludge consistency can be processed, and a silicon single crystal wafer can be obtained. And by growing up an epitaxial layer by using this silicon single crystal wafer as a substrate, the same oxygen density can also obtain a high oxygen sludge consistency compared with the substrate which has not doped nitrogen, and can grow an epitaxial layer with very few heavy-metal impurity defects as that result.

[0031] And since the silicon single crystal wafer which doped nitrogen and was manufactured in this way at the time of silicon single crystal training will have the high gettering effectiveness even if it is low boron concentration, even when growing up an epitaxial layer into a high resistance substrate front face, it can manufacture the epitaxial silicon wafer from which gettering of the heavy-metal impurity was carried out, and it was removed. Moreover, if epitaxial growth is performed on the substrate front face of low boron concentration in this way, since the problem of autodoping will not arise, the cure to autodoping also becomes unnecessary and the improvement of productivity and cost can be expected.

[0032]

[Embodiment of the Invention] What is necessary is to just be based on a well-known approach which is indicated by JP,60-251190,A in this invention, in order to raise the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process.

[0033] That is, although a CZ process is an approach of pulling up slowly and raising the silicon single crystal rod of a request diameter, contacting seed crystal to the melt of the polycrystalline silicon raw material held into the quartz crucible, and rotating this, it can dope nitrogen during a raising crystal by putting in the nitride in the quartz crucible beforehand, throwing in a nitride in silicon melt, or making a controlled atmosphere into the ambient atmosphere containing nitrogen etc. Under the present circumstances, the amount of dopes under crystal is controllable by adjusting concentration or installation time of the amount of a nitride, or nitrogen gas etc.

[0034] Thus, in case a single crystal rod is raised by the CZ process, while being able to make growth of the Grown-in defect introduced by doping nitrogen control, condensation of the oxygen atom in silicon can be promoted and an oxygen sludge consistency can be made high. This approach does not have to make a raising rate late, using the conventional manufacturing installation, since it is the approach of enforcing easily, does not newly need extension of a manufacturing installation etc., but can manufacture a silicon single crystal for high productivity.

[0035] If nitrogen is doped in a silicon single crystal, it will be thought that the reason condensation of the oxygen atom in silicon is promoted and an oxygen sludge consistency becomes high is for the condensation process of an oxygen atom to shift to the ununiformity nucleation which used impurity nitrogen as the nucleus from homogeneity nucleation as above-mentioned. Therefore, as for the concentration of the nitrogen to dope, it is desirable to make it three or more 1×10^{10} atoms/cm which fully causes ununiformity nucleation. An oxygen sludge consistency can be made high enough by this. If nitrogen concentration exceeds 5×10^{15} atoms/cm³ which is a solid-solution limit community in a silicon single crystal, since the single-crystal-izing of a silicon single crystal itself will be checked on the other hand, it is desirable to make it not exceed this concentration.

[0036] Furthermore, as for nitrogen concentration, it is desirable to make it 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³. If nitrogen concentration of this is three or more 1×10^{13} atoms/cm, since a stable precipitation-of-oxygen nucleus will be certainly formed in the state of as-grown at an elevated temperature, For example, without a precipitation-of-oxygen nucleus disappearing, even if it performs epitaxial growth at an elevated temperature 1000 degrees C or more Can produce more certainly the epitaxial wafer with which an oxygen sludge consistency becomes three or more [1×10^8 //cm] after precipitation heat treatment, and if nitrogen concentration is three or less 1×10^{14} atoms/cm It is because crystal defects, such as a stacking fault (SF) formed in an epitaxial layer, are controlled remarkably. In addition, although the precipitation-of-oxygen nucleus in an as-grown condition cannot be measured directly, it can evaluate indirectly by measuring the precipitation-of-oxygen consistency after performing precipitation heat treatment.

[0037] Moreover, in case the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process is raised in this invention, it is desirable to set to 18 or less ppmas the oxygen density contained on a single crystal rod. If the oxygen density in a silicon single crystal exceeds 18ppma(s), since the defect of the oxygen sludge to which the crystallinity of an epitaxial layer is reduced will become that it is easy to be formed in a silicon single crystal front face, formation of hypoxia, then the oxygen sludge in a surface layer can be prevented in this way, and it can prevent a bad influence arising in the crystallinity of an epitaxial layer. On the other hand, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, the gettering effectiveness can fully be demonstrated also as hypoxia.

[0038] In case a silicon single crystal rod is raised, the method of reducing the oxygen density to contain in the above-mentioned range should just be based on the approach commonly used from the former. For example, it can consider as the above-mentioned oxygen density range easily with means, such as temperature distribution of reduction of a crucible rotational frequency, the increment in an introductory quantity of gas flow, the fall of the ambient pressure force, and silicon melt, and adjustment of the convection current.

[0039] In this way, the nitrogen of request concentration is doped in a CZ process, and while there are few crystal defects, the silicon single crystal rod containing the oxygen of request concentration is obtained. After slicing this according to the usual approach with cutting equipments, such as an inner circumference cutting-edge slicer or a wire saw, it is processed into a silicon single crystal wafer through processes, such as beveling, wrapping, etching, and polish. of course -- ** these processes remain for having carried out instantiation listing, in addition may have various processes, such as washing and heat treatment, -- modification of the order of a process part -- according to the purposes, such as an abbreviation, modification use of the process is carried out suitably.

[0040] Next, before performing epitaxial growth, it is desirable to add heat treatment of the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon to the obtained silicon single crystal wafer. Out-diffusion of nitrogen and oxygen of a silicon single crystal wafer front face can be carried out by performing this heat treatment, before forming an epitaxial layer.

[0041] Out-diffusion of the nitrogen of a silicon single crystal wafer front face is carried out for oxygen depositing according to the precipitation-of-oxygen facilitatory effect of nitrogen in the field which forms the epitaxial layer of a silicon single crystal wafer surface layer, and preventing the things (generating of SF etc.) for which it has a bad influence on an epitaxial layer by formation of the defect based on this.

[0042] In this case, since the diffusion rate in the inside of the silicon of nitrogen is more remarkably [than oxygen] quick, it can carry out out-diffusion of the surface nitrogen certainly by adding heat treatment. As conditions for concrete heat treatment, it is desirable to carry out more preferably in a 1100 degrees C - 1250 degrees C temperature requirement below the melting point of 900 degrees C - silicon. Since out-diffusion also of the oxygen can be carried out to coincidence while fully being able to carry out the out-diffusion of the nitrogen of a silicon single crystal wafer surface layer by heat-treating in such a temperature requirement, generating of the defect resulting from the oxygen sludge in a surface layer can be prevented nearly completely, and it can prevent a bad influence attaining to the crystallinity of an epitaxial layer.

[0043] Moreover, if the above-mentioned heat treatment is not performed but elevated-temperature heat treatment for direct epitaxial growth is added before performing epitaxial growth when nitrogen concentration is low Although a precipitation-of-oxygen nucleus dissolves, a deposit does not fully take place by subsequent heat treatment and the gettering effectiveness may not be acquired If the above heat treatments are performed before performing elevated-temperature heat treatment of epitaxial growth, gettering effectiveness sufficient at the time of the epitaxial stratification can be acquired, and the very low epitaxial silicon single crystal wafer of heavy-metal high impurity concentration can be obtained.

[0044] Especially as an ambient atmosphere at the time of carrying out this heat treatment, it may not be limited and you may be oxygen etc. depending on inert gas, such as hydrogen or an argon, or these mixed gas, and the case. However, when an ambient atmosphere is oxygen, according to heat treatment conditions, the OSF nucleus on the front face of a wafer may be grown up, and an oxide film may be formed by the front face. Since the process which removes this oxide film is needed when an oxide film is formed in a front face, the ambient atmosphere without film formation, such as hydrogen and an argon, is more desirable.

[0045] Moreover, if heat treatment time amount uses the rapid heating and quick cooling equipment using heating methods, such as a lamp heater known as RTA (Rapid Thermal Annealing) equipment, or is made to perform heat treatment and epitaxial deposition as equipment used for heat treatment continuously using an epitaxial growth system in [of 5 or less minutes] being a short time comparatively, it can process for high productivity. Moreover, when heat-treating comparatively for a long time, it is efficient if batch processing of the heat treating furnace of the heater heating method which can heat-treat dozens of or more wafers is used and carried out to coincidence.

[0046] Moreover, in this invention, resistivity can use the substrate of the low boron concentration of 10 ohm-cm, without using the substrate of high boron concentration for the substrate wafer of an epitaxial silicon single crystal wafer. Since the problem of autodoping will not arise if it is the substrate of such low boron concentration, it is not necessary to process that SiO₂ performs CVD coating for the rear face of a substrate etc. Therefore, the improvement of productivity and cost is expectable.

[0047] On the other hand, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen in the bulk section of a silicon single crystal wafer, it becomes the high thing of the gettering effectiveness, and even if it is the silicon single crystal wafer of low boron concentration, the gettering effectiveness can fully be demonstrated. For this reason, an epitaxial layer with very few heavy-metal impurity defects can be formed also on the substrate of high resistance.

[0048]

[Example] Although the example and the example of a comparison of this invention are given and being explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

(An example 1, example 1 of a comparison) By the CZ process, the raw material polycrystalline silicon which added the boron of predetermined concentration to the quartz crucible with a diameter of 18 inches was charged, and the diameter of 6 inches, P type, and six crystal rods of bearing <100> were pulled up at the rate of 1.0 mm/min which is the usual raising rate. Although the silicon wafer which has a silicon nitride film beforehand was thrown in in the raw material by raising of four among those, nitrogen was not doped in raising of the crystal of remaining two. Moreover, which crystal controls crucible rotation during raising, and it was made for the oxygen density in a single crystal to serve as 16ppma(s) (JEIDA).

[0049] When the nitrogen concentration of the tail of four crystal rods of the direction which doped nitrogen was measured by FT-IR, two were 1.0×10^{14} atoms/cm³ inside, and two remaining were 5.0×10^{14} atoms/cm³ (since the segregation coefficient of nitrogen is very small, the concentration of the body section of a crystal rod becomes below this value.). Moreover, when the oxygen density of all six single crystal rods was measured by FT-IR, it checked that any crystal served as an oxygen density of 16ppma(s).

[0050] From six single crystal rods obtained here, the wafer was cut down using the wire saw, beveling, wrapping, etching, and mirror-polishing processing were performed, and the existence of the dope of nitrogen and conditions other than the amount of dopes produced six silicon single crystal mirror plane wafers of three kinds of 6 inches diameters made almost the same. When the resistivity of these six silicon single crystal wafers was measured, six were 10 ohm-cm.

[0051] One sheet is 1200 degrees C among the silicon wafers whose amounts of nitrogen dopes are the two same sheets respectively, and one more sheet performed silicon epitaxial growth of 5-micrometer thickness on the front face of six silicon single crystal wafers with three kinds of these amounts of nitrogen dopes of an as-grown condition at 1125 degrees C. An epitaxial growth furnace is what has arranged the susceptor which lays a silicon substrate in a cylinder type bell jar, and the heating method was made into the thing of a radiation heating method. Epitaxial growth of the silicon was carried out on the silicon wafer by introducing SiHCl₃+H₂ into this. And after heat-treating [of 4 hours] any wafer at 800 degrees C according to N₂ gas ambient atmosphere, the oxygen sludge was deposited by heat treatment of 16 hours at 1000 degrees C according to O₂ gas ambient atmosphere. Then, the oxygen sludge concentration in the bulk of a silicon wafer estimated the gettering effectiveness of these epitaxial silicon single crystal wafers.

[0052] measurement of this oxygen sludge concentration -- OPP (Optical Precipitate Profiler) -- it carried out by law. This OPP method divides the laser beam which is a thing adapting a normal skiing type differential interference microscope, and came out of the light source first into two beams of the linearly polarized light from which about 90 degrees of phases which intersects perpendicularly differ with a polarizing prism, and it is made it to carry out incidence from a wafer mirror plane side. If one beam crosses a defect at this time, a phase shift will arise and phase contrast with another beam will arise. A defect is detected by detecting this phase contrast with a polarization analyzer after wafer side transparency.

[0053] This measurement result was shown in drawing 1 . Oxygen sludge defect density when a triangle plot performs epitaxial growth at 1125 degrees C is shown by the case where the oxygen

sludge defect density of nitrogen dope nothing, amount of nitrogen dopes 1.0×10^{14} atoms/cm³, and amount of nitrogen dopes 5.0×10^{14} atoms/cm³ was shown, and a circular plot performs epitaxial growth at 1200 degrees C from the left of drawing 1 here.

[0054] Also in 5.0×10^{14} atoms/cm³, drawing 1 shows the high oxygen sludge consistency being shown similarly and having the high gettering effectiveness irrespective of the temperature at the time of epitaxial growth, also when the amount of nitrogen dopes is 1.0×10^{14} atoms/cm³. On the other hand, when a nitrogen dope is not performed, in any case, an oxygen sludge consistency is understood that it is low and the gettering effectiveness is low. That is, without the precipitation-of-oxygen nucleus in an as-grown condition disappearing, even if it performs elevated-temperature EPI growth of 1100 degrees C or more, the wafer which carried out the nitrogen dope can produce the epitaxial wafer with which the oxygen sludge of high density is obtained certainly, if precipitation heat treatment is added.

[0055] (An example 2, example 2 of a comparison) By the same CZ process as an example 1, the diameter of 8 inches, P type (boron dope), and the single crystal rod of bearing <100> were pulled up. The raising rate was made into two kinds, 1.0 mm/min and 1.8 mm/min, adjusted the amount of the wafer with a silicon nitride film thrown in in a raw material, it was pulled up as the single crystal rod whose nitrogen concentration is four kinds, 5×10^{12} , 5×10^{13} , 1×10^{14} , and 5×10^{14} atoms/cm³, and an example of a comparison, pulled up the single crystal rod of a nitrogen non dope by rate 1.0 mm/min, and produced the silicon single crystal mirror plane wafer with which nitrogen concentration differs from these. All, the resistivity of the produced silicon single crystal mirror plane wafer was about 10 ohm-cm, and the oxygen density was the range of 10.5 - 17.5ppma (JEIDA).

[0056] Next, 1170 degrees C performed silicon epitaxial growth with a thickness of 3 micrometers on the front face of these silicon single crystal wafers following hydrogen BEKU for 1 minute using the epitaxial growth system at 1150 degrees C. And precipitation heat treatment and oxygen sludge measurement were performed by the approach same to these epitaxial wafers as an example 1. The result was shown in drawing 2. Like [result / of drawing 2] an example 1, without the precipitation-of-oxygen nucleus in an as-grown condition disappearing, even if the wafer which carried out the nitrogen dope performs epitaxial growth of 1000 degrees C or more, when precipitation heat treatment is added, it turns out that the oxygen sludge is formed certainly. In addition, notation 1.0×10^{10} in drawing show 1.0×10^{10} .

[0057] (Example 3) By the same CZ process as an example 1, the diameter of 8 inches, P type (boron dope), and the single crystal rod of bearing <100> were pulled up. The raising rate was made into two kinds, 1.0 mm/min and 1.8 mm/min, adjusted the amount of the wafer with a silicon nitride film thrown in in a raw material, produced two or more single crystal rods with which nitrogen concentration serves as 1×10^{13} - 1×10^{15} atoms/cm³, and produced two or more silicon single crystal mirror plane wafers with which nitrogen concentration will differ from now on. The resistivity of the produced silicon single crystal mirror plane wafer was about 10 ohm-cm, and the oxygen density was the range of 10 - 18ppma (JEIDA).

[0058] Next, 1090 degrees C performed silicon epitaxial growth of 15-micrometer thickness on the front face of these silicon single crystal wafers following hydrogen BEKU for 1 minute using the epitaxial growth system at 1130 degrees C. And SP1 (trade name by the KLA ten call company) performed crystal defect consistencies, such as a stacking fault (SF) of the front face after epitaxial growth, and the result was shown in drawing 3. Moreover, precipitation heat treatment and oxygen sludge measurement were performed by the approach same to these epitaxial wafers as an example 1. Consequently, any wafer was found by having the oxygen sludge consistency of three or more [1×10^8 //cm].

[0059] These results showed that the silicon epitaxial wafer which the number of the crystal defects on the front face of an epitaxial layer is 100 or less with a 8 inch wafer, i.e., the defect density of two or less [about 0.3 //cm], and has the oxygen sludge consistency of three or more [1×10^8 //cm] was obtained certainly, when nitrogen concentration was 1×10^{13} - 1×10^{14} atoms/cm³.

[0060] (Example 4) By the same CZ process as an example 1, the diameter of 6 inches, P type (boron dope), and the single crystal rod of bearing <100> were pulled up, and it pulled up by rate 1.0 mm/min. Moreover, as the amount of the wafer with a silicon nitride film thrown in in a raw material

was adjusted and nitrogen concentration became 1×10^{14} - abbreviation 5×10^{14} atoms/cm³, the silicon single crystal mirror plane wafer was produced from this single crystal rod. The resistivity of the produced silicon single crystal mirror plane wafer was about 10 ohm-cm, and oxygen densities were about 16 ppma(s) (JEIDA).

[0061] Next, SHUTIAKKU which is RTA (Rapid Thermal Annealing) equipment of a lamp heating type as heat treatment before growing epitaxially to these wafers MICRO-TEC It heat-treated using SHS-2800 by the international company. The ambient atmosphere of the heat treatment conditions at this time is Ar75% H₂25% for 1200 degrees C and 0 to 3600 seconds. In addition, heat treatment for 60 seconds or more was performed by having repeated heat treatment for 60 seconds, and made the sum total time amount heat treatment time amount.

[0062] The number of defects on the front face of a wafer before and behind the heat treatment (more than defective size 0.135micrometer) was investigated using Hitachi OSDA (Optical Shallow Defect Analyzer), and it was shown in drawing 4 . Moreover, precipitation heat treatment is performed by the approach same to the wafer in front of such epitaxial growth as an example 1, and the result of having investigated the field with a depth of 30 micrometers for the defect density in the bulk of a wafer (BMD consistency: BulkMicro Defect consistency) using the product made from Bio-Rad and nondestructive inspection equipment OPP (Optical Precipitate Profiler) is shown in drawing 5 . Although a surface defect decreases certainly in 30 seconds or more of annealing time amount from drawing 4 and the result of 5, it turns out that the difference remarkable in the BMD consistency used as the source of gettering has not arisen. That is, it turns out that the wafer with which the consistency of the oxygen sludge in which the number of defects of 0.135 micrometers or more is 20 or less pieces, i.e., the defect density of two or less [about 0.12 //cm], with a 6 inch wafer, and the size of the surface section is moreover formed by oxygen precipitation heat treatment of heat treatment before epitaxial growth becomes three or more [1×10^8 //cm] was produced.

[0063] Next, the epitaxial growth system was used for the front face of the wafer which performed this heat treatment, following hydrogen BEKU for [1130 degrees-C] 1 minute, silicon epitaxial growth with a thickness of 15 micrometers was performed at 1090 degrees C, and the oxide-film proof-pressure property (a TZDB property and TDDB property) of this epitaxial wafer was measured. The result was shown in drawing 6 and 7.

[0064] With the rate of an excellent article of TZDB of drawing 6 , the gate oxidation thickness of 25nm, and a gate area of 8mm here under 2, judgment current value 1 mA/cm², and the conditions of a room temperature It is a rate although oxide-film pressure-proofing has 8 or more MV/cm. With the rate of an excellent article of TDDB of drawing 7 The gate oxidation thickness of 25nm, and a gate area of 4mm under 2, stress current value 0.01 A/cm², and the conditions of a room temperature The thing which has two or more oxide-film proof-pressure 25 C/cm or the gate oxidation thickness of 25nm, and a gate area of 4mm, although oxide-film pressure-proofing has two or more 5 C/cm under conditions of 2 and stress current value 0.01 A/cm², 100 degree C, it is a rate. It turns out that the heat treatment time amount of those rates of an excellent article in front of epitaxial growth improves certainly in 30 seconds or more from drawing 6 and the result of 7, and 95% or more of rate of an excellent article is obtained in 120 seconds or more.

[0065] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0066] for example, MCZ which it faces raising the silicon single crystal rod which doped nitrogen with the Czochralski method in this invention, and it is not asked whether the magnetic field is impressed to melt, and impresses the so-called magnetic field to the Czochralski method of this invention -- law is also included.

[0067] Moreover, even if it hits performing epitaxial growth, it is not restricted to the epitaxial growth by CVD, but this invention can be applied, also when MBE performs epitaxial growth and it manufactures an epitaxial silicon single crystal substrate.

[0068]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, by using the silicon wafer which doped nitrogen as a substrate of an epitaxial silicon single crystal wafer, the gettering capacity of the

substrate of high boron concentration is raised, it is a sex from Takao and the epitaxial silicon single crystal wafer heavy-metal high impurity concentration excelled [wafer] in crystallinity low with high gettering capacity also in the substrate of low boron concentration can be produced easily.

[Translation done.]

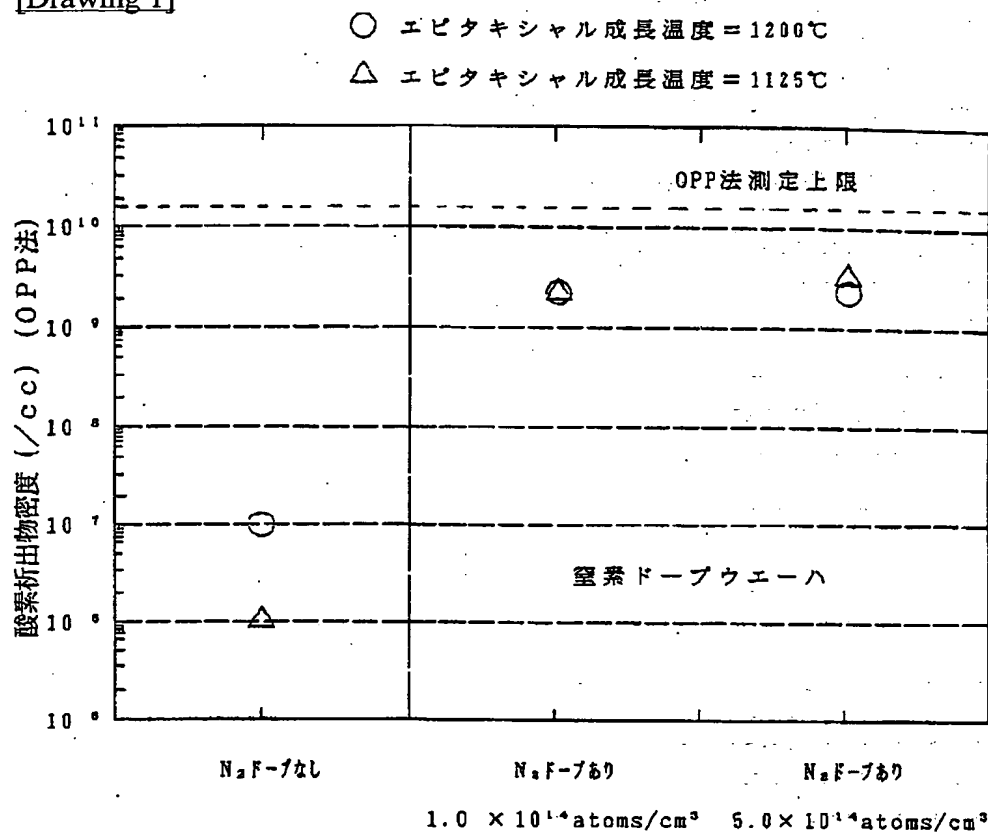
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

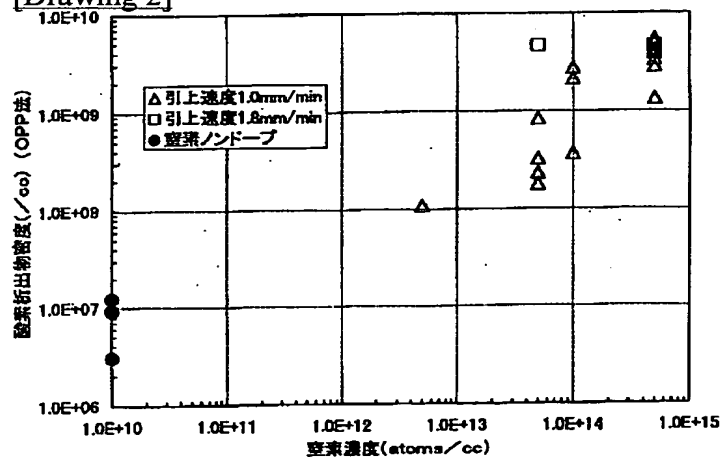
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

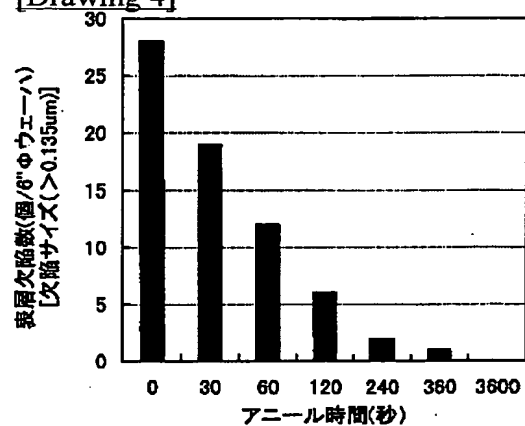
[Drawing 1]



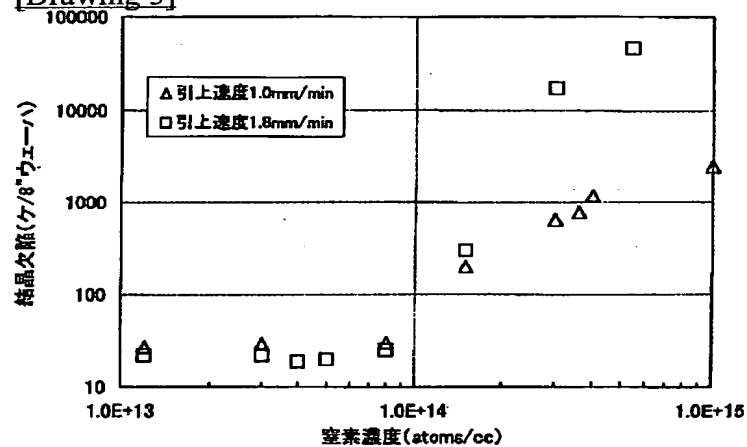
[Drawing 2]



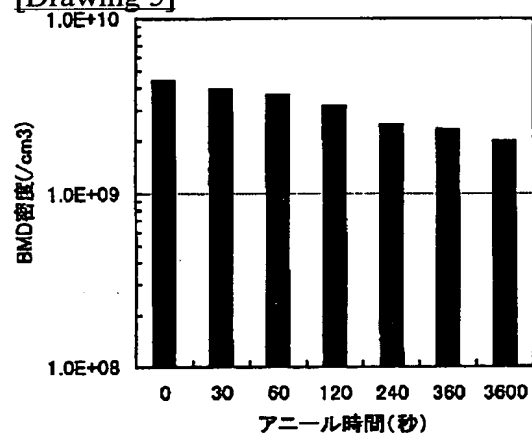
[Drawing 4]



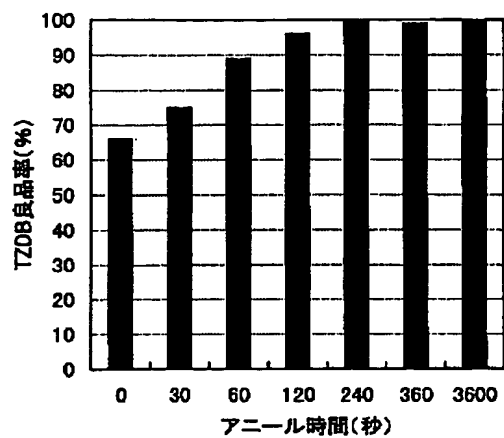
[Drawing 3]



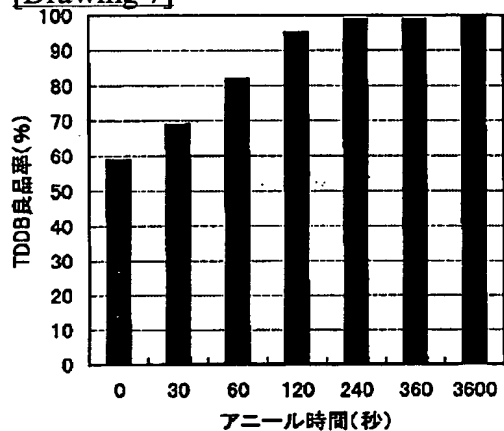
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]